

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-281909

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-095677

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing :

30.03.2000

(72)Inventor : KISHIMOTO TAKUJI

(54) ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic image developing toner having low fixing temperature which can respond for the requirements of energy saving, fast printing and copying and color printing or the like, which has excellent storage property and fluidity and high offset temperature and which can form an image of good picture quality with high resolution.

SOLUTION: In the electrostatic image developing toner containing at least a binder resin, a coloring agent and a polyfunctional ester compound, the polyfunctional ester compound is an aromatic polyvalent carboxylic acid alkylester having ≥ 15 carbon atoms in the alkyl part.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A toner for electrostatic charge image development characterized by this polyfunctional ester compound being aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester whose number of carbon atoms of an alkyl part is 15 or more in a toner for electrostatic charge image development which contains binding resin, colorant, and a polyfunctional ester compound at least.

[Claim 2]The toner for electrostatic charge image development according to claim 1 which is that aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester indicates a maximum endothermic peak to be to a 50-80 ** field in a DSC curve measured with a differential scanning calorimeter at the time of temperature up.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]About the toner for electrostatic charge image development for developing the electrostatic latent image formed on the photo conductor by xerography, an electrostatic printing method, etc., in more detail [both], this invention is excellent in fixability and preservability (blocking resistance), and relates to the toner for electrostatic charge image development which can moreover form a high-definition picture.

[0002]

[Description of the Prior Art]In image forming devices, such as an electrophotography device and an electrostatic printing device, on the photo conductor electrified uniformly and uniformly, image exposure is performed, an electrostatic latent image (electrostatic charge image) is formed, and negatives are developed by ranking second and making a developer adhere to an exposure region or a non exposure area. After the developer image formed on the photo conductor is transferred on transfer materials, such as paper and an OHP sheet, it is usually fixed to it on a transfer material by various methods, such as heating, application of pressure, and solvent vapor. As a developer, the toner for electrostatic charge image development which consists of a coloring particle which distributed colorant and other additive agents (for example, a charge controlling agent, a release agent, etc.) is used into binding resin.

[0003]Conventionally, the pulverizing method toner which ground to thermoplastics the resin composition which carried out melting mixing of colorant or the other additive agents as a toner for electrostatic charge image development, and was produced by classifying was in use. In recent years, polymerization process toner also with an abbreviation of complicated processes, such as grinding and a classification, control of particle diameter is easy and possible and good image quality is used widely. Generally polymerization process toner the monomer composition containing a polymerization nature monomer, colorant, a charge controlling agent, a release agent, etc., After supplying to the drainage system carrier fluid inside of the body containing dispersion stabilizer, distributing using the agitating equipment which has high shearing and making the detailed drop of this monomer composition form, it is manufactured by carrying out suspension polymerization. The polymer generated by the polymerization of a polymerization nature monomer serves as binding resin, and colorant and other additive agents are distributing in it.

[0004]It is minute to the toner for electrostatic charge image development, the picture of the outstanding high-concentration image quality can be formed in it, and image quality does not deteriorate in it by change of environment, such as temperature and humidity, either, but, moreover, it is required for it are continuous printing, that a consecutive copy should be possible, etc. In addition to these characteristics, the toner for electrostatic charge image development is urged to be able to

respond to that it can contribute to energy saving, printing, and improvement in the speed and colorization of a copy etc. these days. Therefore, moreover, in addition, the toner for electrostatic charge image development is urged to improve fixability, such as a fall of fixing temperature, without maintaining high definition and spoiling preservability.

[0005]Specifically in image forming devices with which the toner for electrostatic charge image development is used, such as a copying machine of an electrophotographing system, and a printer, reduction of power consumption is attained these days. The process of consuming energy also especially in an electrophotographing system is a fixing process for being established, after transferring the toner image on a photo conductor on transfer materials, such as paper. Generally, in the fixing process, in order to fix a toner image on a transfer material, the fixing roll and fixing belts which were heated at not less than 150 ** are used, and the electrical and electric equipment is used as the energy source. Lowering this fixing temperature is called for from a viewpoint of energy saving.

[0006]Improvement in the speed of printing speed or copy speed is called for these days. While composite-izing of an image forming device and the network of a personal computer progress especially, the demand to high speed printing or high speed copying is increasingly stronger. Therefore, in the high speed printer or the high speed copying machine, shortening of fixing time is needed.

[0007]In the design of the toner for electrostatic charge image development, there is a method of reducing the glass transition temperature of binding resin as the technique of meeting the demand from such an image forming device. However, if the glass transition temperature of binding resin is reduced, all over preservation of a toner, or the toner box of a developer, particle toner will cause blocking mutually, and will be floc, and it will be a toner what is called with bad preservability.

[0008]These days, the color printing and color copying art by an electrophotographing system are developed. In order to perform color printing and color copying, usually the electrostatic latent image on a photo conductor was developed using the color toner of 3 thru/or 4 colors, and was transferred at once or one by one on the transfer material, and it is established after an appropriate time. For this reason, the thickness of the toner established compared with a monochrome image becomes thick. In order to make it color to a predetermined color tone with mixed colors, it is required at the time of fixing to carry out melting of two or more overlapping color toner uniformly.

[0009]Therefore, it is necessary to make it easy to design the melt viscosity near fixing temperature low compared with the conventional thing, and to fuse in color toner. There are methods, such as making the molecular weight of binding resin low, or lowering glass transition temperature as the technique of making melt viscosity of a toner low, compared with the conventional toner. However, by any method, it will be easy to cause blocking and will be a toner with bad preservability. Thus, adoption of the refining technique of the toner corresponding to energy saving, improvement in the speed of printing or a copy, and colorization will reduce the preservability of a toner.

[0010]Before, in order that low temperature fixability may obtain the good toner for electrostatic charge image development, the low softening point material which has the mold-release characteristic of paraffin wax etc. is made to exist in a toner, and the method of lowering the softening temperature of a toner is proposed (JP,63-173067,A, JP,6-161144,A, etc.). However, it is difficult to attain high definition and to make low temperature fixability and preservability balance highly in such a toner.

[0011]In JP,5-197193,A, particle toner contains high softening point resin (A) and low softening point material (B) in polymerization process toner, The A phase which makes high softening point resin a subject exists near the surface, and the toner of phase separation structure with which the B phase which makes low softening point material a subject does not exist near the surface is proposed. However, the fixing temperature of blocking resistance of a good thing is still high, and this toner does not have enough low temperature fixability. It is difficult to make a polymerization nature monomer contain low softening point material, such as an insoluble wax, so much in a toner. And if low softening

point material is made to exist in a toner with the addition shown in the example of this gazette, it is difficult to become superfluous [gloss] and to obtain good image quality.

[0012]The toner for electrostatic charge image development containing the polyfunctional polyester compound which has binding resin, colorant and the 3rd class, and/or a quaternary carbon atom, and is obtained from the alcohol compound or carboxylic acid compound of two or more organic functions is proposed by JP,7-98511,A. In this gazette, this toner is excellent in low temperature fixability, offset-proof nature, etc., and is indicated to be suitable for formation of a full color image. However, since crystallinity is high, in order to make it contain in polymerization process toner, it is necessary to dissolve the polyfunctional polyester compound concretely shown in this gazette at an about 60 ** elevated temperature into a polymerization nature monomer. Since a polymerization initiator will also be supplied at an elevated temperature after dissolving polyfunctional polyester in a polymerization nature monomer at an elevated temperature, control of a polymerization reaction is difficult and it is not easy to obtain a uniform toner.

[0013]In the toner which contains binding resin, colorant, and a wax at least, the toner which contains a specific ester compound as this wax is proposed by JP,11-133657,A. However, in order to make this ester compound contain in polymerization process toner, it is necessary to warm a polymerization nature monomer at about 65 **. It is indicated in the state where this wax is not compatible in this gazette with binding resin that it is preferred spherical substantially and/or to distribute in the shape of stripes with the **** form. However, if the wax which bears plasticization of binding resin at the time of fixing carries out phase separation and exists in the inside of a toner, great quantity of heat is actually needed for carrying out melting of the toner at the time of fixing, and it moves against low energy-ization.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the toner [fixing temperature is low, and can respond to energy saving, printing, improvement in the speed, colorization of a copy, etc., moreover, in addition, excel in preservability and mobility, and offset temperature is high, and] for electrostatic charge image development which can form good image quality with high resolution.

[0015]In the toner for electrostatic charge image development which contains binding resin, colorant, and a polyfunctional ester compound at least, and contains various additive agents if needed further as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention person may attain said purpose, It found out that said purpose could be attained by making the aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester whose number of carbon atoms of an alkyl part is 15 or more contain as this polyfunctional ester compound. Since this specific polyfunctional ester compound has the good solubility over a polymerization nature monomer, application to polymerization process toner is easy for it. This polyfunctional ester compound acts as modifiers, such as a softener, a release agent, and offset inhibitor, to a toner. This invention comes to be completed based on these knowledge.

[0016]

[Means for Solving the Problem]In a toner for electrostatic charge image development which contains binding resin, colorant, and a polyfunctional ester compound at least according to this invention, A toner for electrostatic charge image development, wherein this polyfunctional ester compound is aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester whose number of carbon atoms of an alkyl part is 15 or more is provided.

[0017]

[Embodiment of the Invention]The aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester used by aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester this invention, The aromatic polyvalent carboxylic acid which has a carboxyl group two or more, and the number of carbon atoms are 15-30, and a polyfunctional ester compound more preferably obtained by the straight chain shape of 16-25, or dehydration

condensation with branched state higher alcohol preferably 15 or more. If there are too few carbon atoms of an alkyl part, aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester will work as a plasticizer to binding resin, the glass transition temperature of a toner will fall more than needed, and preservability will be a bad toner.

[0018]As an example of aromatic polyvalent carboxylic acid, alt.phthalic acid, isophthalic acid, Benzenedicarboxylate;1,2,3-benzene tricarboxylic acid, such as terephthalic acid and 5-methyliso phthalic acid, 1,2,4-benzenetricarboxylic acid, 1,3,5-benzene tricarboxylic acid, etc. describe them, and NZEN tricarboxylic acid;1, 2 and 3, 4-benzenetetracarboxylic acid, Benzenetetracarboxylic acid, such as 1,2,3,5-benzenetetracarboxylic acid and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid; Benzene carboxylic acid, Benzene carboxylic acid, such as methylbenzene pentacarboxylic acid; naphthalene-dicarboxylic-acid;,, such as benzenehexacarboxylic acid;1 and 8-naphthalene dicarboxylic acid, is mentioned.

[0019]As an example of higher alcohol in which the number of carbon atoms is 15 or more, Pentadecyl alcohol (C= 15), cetyl alcohol (C= 16), Pass and PUTADE sill alcohol (C= 17), stearyl alcohol (C= 18), Nonadecyl alcohol (C= 19), eicosyl alcohol (C= 20), behenyl alcohol (C=22;1-docosanol), ceryl alcohol (C= 26), MESHIRIRU alcohol (C= 30), etc. are mentioned.

[0020]The dehydrating condensation reaction of aromatic polyvalent carboxylic acid and higher alcohol can be obtained by not being restricted especially if it is the conditions from which alkyl ester is obtained, for example, making aromatic-polyvalent-carboxylic-acid halide and higher alcohol react in a suitable solvent and under basic conditions. Since what shows a maximum endothermic peak to a 50-80 ** field also in aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester in the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter at the time of temperature up can give the toner excellent in low temperature fixability, it is especially preferred.

[0021]As for aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester, since the monomeric mixture containing styrene or styrene is used as a polymerization nature monomer in many cases when manufacturing a toner by the polymerizing method, it is preferred that the solubility over styrene is good. As for aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester, specifically, it is preferred that the dissolved amount (g/100gST; 35 **) to 100 g of styrene measured at 35 ** is not less than 5g. Not less than 10g of this dissolved amount is not less than 15g especially preferably more preferably. If there are too few dissolved amounts to styrene in 35 ** of aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester, the solubility of the aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester to the polymerization nature monomer containing styrene will fall. Therefore, the content of the aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester in polymerization process toner runs short, and it becomes difficult to fully lower fixing temperature. If there are too few these dissolved amounts, it will be necessary to heat to an elevated temperature dissolving the aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester of quantity sufficient in a polymerization nature monomer. And even if it heats and dissolves such aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester into a polymerization nature monomer, it becomes easy to scatter into the generated polymerization process toner by uneven.

[0022]As for the acid value of the aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester used by this invention, it is preferred that they are 2 or less mgKOH/g. The maximums of acid value are 1.0 mgKOH/g especially preferably 1.5 mgKOH/g more preferably. The minimums of acid value are 0.05 mgKOH/g preferably. If the acid value of aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester is too high, it will have an adverse effect, when corning the drop of a monomer composition in a drainage system carrier fluid body, and it will become difficult to corn the drop particles where whose particle size distribution was uniform and was stabilized. The electrostatic property under high-humidity/temperature becomes unstable [the toner containing the aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester whose acid value is too high], and it becomes difficult to obtain sufficient image concentration.

[0023]As for the hydroxyl value of the aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester used by this invention, it is preferred that they are 2 or less mgKOH/g. The maximums of a hydroxyl value are 1.0 mgKOH/g especially preferably 1.5 mgKOH/g more preferably. In many cases, the minimums of a hydroxyl value are 0.1 mgKOH/g. If the hydroxyl value of aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester is too high, when forming the drop of a monomer composition in a drainage system carrier fluid body, In addition to the particle size distribution of a drop spreading easily, aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester gathers in the drop surface easily, and moreover, since compatibility with the drainage system carrier fluid object of this aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester is high, coalescence of drops takes place easily.

[0024]The aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester used by this invention has the various characteristics like the above, and it is preferred that it is what shows a maximum endothermic peak to a 50-80 °C field at the time of temperature up in the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter. The aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester which has maximum endothermic peak temperature in 50-80 °C is low softening point material, and can fully be contributed to the low temperature fixability of a toner. 50-70 °C of this maximum endothermic peak temperature is 50-65 °C especially preferably more preferably. Its offset temperature is high and the toner containing such aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester is excellent in hot offset-proof nature while it is excellent in low temperature fixability.

[0025]The using rate of aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester is usually one to 15 weight section preferably 0.1 to 20 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section which forms binding resin or binding resin of a toner. If the using rate of aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester is too small, it will become difficult to obtain the toner excellent in low temperature fixability. If the using rate of aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester is too large, hot offset-proof nature will fall or it will become easy to produce the toner filming on the surface of a photo conductor.

[0026]At least, the toners for electrostatic charge image development of toner this invention for electrostatic charge image development should just be binding resin, colorant, and a coloring particle containing said aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester, are not restricted in particular by the manufacturing method, for example, can be obtained by pulverizing method or the polymerizing method. As a polymerizing method, an emulsion polymerization method, a condensation method, the distributed polymerizing method, a suspension polymerization method, etc. are mentioned. According to the polymerizing method, the particle toner of micron order can be directly obtained by comparatively small particle size distribution. The toner of this invention has a preferred toner (capsule toner) which has the core shell structure which formed the resin coating layer in the surface of a coloring particle from a viewpoint of low temperature fixation. As for the toner of this invention, it is preferred especially from a viewpoint of the developer characteristic that it is polymerization process toner obtained by a suspension polymerization method.

[0027]The polymerization process toner by suspension polymerization can be obtained by carrying out suspension polymerization of a polymerization nature monomer, colorant, and the monomer composition containing aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester at least in the drainage system carrier fluid body containing dispersion stabilizer. The polymer which a polymerization nature monomer polymerizes and generates serves as binding resin.

[0028]The toner which has core shell structure can be manufactured by methods, such as the spray dry method, an interface reaction method, the insitu polymerizing method, and a phase separation method. Especially an in situ polymerization method and a phase separation method have well preferred manufacturing efficiency. In the drainage system carrier fluid body containing dispersion stabilizer, at least specifically A polymerization nature monomer, Make into a core particle the colored polymer particle obtained by carrying out suspension polymerization of colorant and the monomer

composition containing aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester, and suspension polymerization of the polymerization nature monomer for shell is carried out under existence of this core particle. It can obtain by forming the polymer layer (shell) which covers a core particle. The polymer layer formed by the polymerization nature monomer for shell polymerizing turns into a resin coating layer. Various additive agents, such as a cross-linking monomer, a macro monomer, a regulator, a charge controlling agent, a general-purpose release agent, lubricant, and a distributed auxiliary agent, can be included in a polymerization nature monomer composition if needed.

[0029](1) As a polymerization nature monomer polymerization nature monomer, a monovinyl system monomer is preferred. Specifically Styrene monomer; acrylic acid, such as styrene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene, Methacrylic acid; Methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, Butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid dimethylaminoethyl, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic acid propyl, Butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, The derivative of acrylic acid, such as acrylonitrile, a methacrylonitrile, acrylamide, and methacrylamide, or methacrylic acid; Ethylene, Ethylenic unsaturation monoolefins, such as propylene and butylene; VCM/PVC, Vinylidene chloride, vinyl, fluoridation; Vinyl acetate, Vinyl ester, such as vinyl propionate; Vinyl ether, vinyl methyl ketone, such as vinylmethyl ether and vinylethyl ether, Vinyl ketone, such as methylisopropenyl ketone; nitrogen-containing vinyl compound [, such as 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, and N-vinyl pyrrolidone,]; etc. are mentioned. A monovinyl system monomer is independent, respectively, or can be used combining two or more monomers. It is preferred to use together a styrene monomer and the derivative of acrylic acid (meta) among monovinyl system monomers.

[0030](2) If a cross-linking monomer and/or a cross-linking polymer are used with a cross-linking monomer and a cross-linking polymer polymerization nature monomer, it is effective in a hot offset improvement. A cross-linking monomer is a monomer which has a carbon-carbon unsaturated double bond in which two or more polymerizations are possible. Specifically Aromatic divinyl compound; ethylene glycol dimethacrylate, such as divinylbenzene, divinylanthracene, and these derivatives, Diethylene nature unsaturated carboxylic acid ester, such as diethylene-glycol dimethacrylate; 1,4-butanediol, The AKURI (meta) rate of the aliphatic series both-ends alcoholic origins, such as 1,9-nonanediol; compound; etc. which have vinyl groups beyond divinyl compound; 3 piece, such as N,N-divinylaniline and divinyl ether, can be mentioned. As a cross-linking polymer, polyethylene, polypropylene and polyester which have two or more hydroxyl groups, the acrylate of polysiloxane origin (meta), etc. can be mentioned to intramolecular. These cross-linking monomers and a cross-linking polymer are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. A cross-linking monomer and/or a cross-linking polymer are ten or less weight section usually more preferably used at a rate of 0.1 – the amount part of duplex 0.01 to 5 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section.

[0031](3) If a macro monomer is used with a macro monomer polymerization nature monomer, balance of preservability, offset tightness, and low temperature fixability can be improved. A macro monomer is a comparatively long linear molecule which has a functional group (for example, an unsaturation group like a carbon-carbon double bond) which can polymerize at the end of a chain. As a macro monomer, oligomer or polymer of 1,000–30,000 usually has a preferred number average molecular weight. If a macro monomer with a small number average molecular weight is used, the surface portion of particle toner will become soft and preservability will fall. On the contrary, if a macro monomer with a large number average molecular weight is used, the melting nature of a macro monomer will be bad and the fixability of a toner will fall.

[0032]As an example of a macro monomer, it is independent in styrene, a styrene derivative, methacrylic acid ester, acrylic ester, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc., or the polymer produced by polymerizing two or more sorts, the macro monomer which has a polysiloxane skeleton, etc. are

mentioned. Also in a macro monomer, the polymer which has a glass transition temperature higher than the glass transition temperature of binding resin is preferred, and a copolymer macro monomer and a polymethacrylic-acid-ester macro monomer with styrene, methacrylic acid ester, and/or acrylic ester are especially preferred. When using a macro monomer, the blending ratio receives polymerization nature monomer 100 weight section, is usually depended 0.03 to 5 weight section preferably 0.01 to 10 weight section, and is 0.05 to 1 weight section preferably. When the using rate of a macro monomer is too large, the tendency for fixability to fall is shown.

[0033](4) As colorant colorant, the various paints and color which are used in the field of toners, such as carbon black and a titanium white, can be used. As black colorant, magnetic particle [, such as carbon black, the dyes-and-pigments; cobalt of the Nigrosine base, nickel, a tri-iron tetraoxide, iron oxide manganese, iron oxide zinc and iron oxide nickel,]; etc. can be mentioned. When using carbon black, since good image quality will be obtained and the safety to the environment of a toner will also increase if primary particle diameter uses what is 20-40 nm, it is desirable.

[0034]As colorant for color toner, a yellow coloring agent, a magenta coloring agent, cyanogen colorant, etc. can be used. as a yellow coloring agent -- the C.I. pigment yellow 3, 12, 13, 14, 15, 17, 62, 65, 73, 83, 90, 93, 97, 120, 138, 155, and 180 and the 181; NEFUTORU yellow S. Hansa yellow G, C.I. bat yellow, etc. are mentioned.

[0035]As a magenta coloring agent, they are mentioned by azo pigment, condensed polycyclic pigment, etc. and more specifically, For example, C. The I. pigment red 48, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 144, 146, 149, 163, 170, 184, 185, 187, 202, 206, 207, and 209, 251;. C. I. pigment violet 19 grade is mentioned.

[0036]As cyanogen colorant, they are mentioned by a copper-phthalocyanine compound and its derivative, the anthraquinone compound, etc., and more specifically, For example, C.I. pigment blues 2, 3, 6, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 16, 17, and 60; copper phthalocyanine blue, C.I. bat blue, C.I. acid blue, etc. are mentioned. This colorant is usually preferably used at a rate of one to 20 weight section 0.1 to 50 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section which forms binding resin or binding resin.

[0037](5) As a regulator regulator, halogenated hydrocarbon [, such as mercaptans; carbon tetrachlorides, such as t-dodecyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, and n-octyl mercaptan, and carbon tetrabromide,]; etc. can be mentioned, for example. These regulators can be added in the middle of a polymerization before a polymerization start. A regulator is usually preferably used at a rate of 0.1 to 5 weight section 0.01 to 10 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section.

[0038](6) It aims at the uniform dispersion to the inside of the particle toner of lubricant and distributed auxiliary agent colorant, etc., Lubricant, such as fatty acid metal salt which consists of fatty acid, such as oleic acid and stearic acid, fatty acid, and metal, such as Na, K, Ca, Mg, and Zn; distributed auxiliary agent [, such as the Silang system or a titanium system coupling agent]; etc. may be used. Such lubricant and a dispersing agent are usually used at 1 / about 1000 to 1/1 rate on the basis of the weight of colorant.

[0039](7) In order to raise the electrostatic property of a charge controlling agent toner, it is preferred to make the charge controlling agent of various kinds of positive triboelectric charging or negative triboelectric charging contain in a monomer composition. As a charge controlling agent, for example BONTORON N01 (made by an Orient chemicals company), The Nigrosine base EX (made by an Orient chemicals company), spiro black TRH (made by the Hodogaya chemicals company), T-77 (made by the Hodogaya chemicals company), BONTORON S-34 (made by an Orient chemicals company), BONTORON E-81 (made by an Orient chemicals company), BONTORON E-84 (made by an Orient chemicals company), BONTORON E-89 (made by an Orient chemicals company), BONTORON F-21 (made by an Orient chemicals company), COPY CHARGE NX (made by Clariant, LTD.), COPY CHARGE

NEG (made by Clariant, LTD.), TNS-4-1 (made by the Hodogaya chemicals company), TNS-4-2 (made by the Hodogaya chemicals company), Charge controlling agents, such as LR-147 (made by Japan Carlit Co., Ltd.); JP,11-15192,A, The 4th class ammonium (salt) group content copolymer given in JP,3-175456,A, JP,3-243954,A, etc., Electrification control resin [, such as a sulfonic acid (salt) group content copolymer of a statement]; etc. can be used for JP,3-243954,A, JP,1-217464,A, JP,3-15858,A, etc. A charge controlling agent is usually preferably used at a rate of 0.1 to 7 weight section 0.01 to 10 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section which forms binding resin or binding resin.

[0040](8) Although use of other release agents is unnecessary, it may make various release agents contain for the purpose, such as prevention from offset, by request, in order that the aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester used by release agent this invention may act also as a release agent. As a release agent, for example Low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, Low-molecular-weight polyolefine waxes, such as low-molecular-weight polybutylene; Molecular terminal oxidation low molecular weight polypropylene, The low-molecular-weight terminal modified polypropylene which replaced the molecular terminal by the epoxy group, And block polymer of these and low molecular weight polyethylene, molecular terminal oxidation low molecular weight polyethylene, Terminal-modified-polyolefin waxes, such as block polymer etc. of the low molecular weight polyethylene which replaced the molecular terminal by the epoxy group, and these and low molecular weight polypropylene; Candelilla, Vegetable system natural wax, such as carnauba, rice, haze wax, and a jojoba; Paraffin, Other synthetic wax; and polyfunctional ester compounds, such as mineral system wax; Fischer Tropsch waxes, such as petroleum system waxes, such as micro crystalline and PETORO lactam, and denaturation wax; Montand of those, a ceresin, and ozocerite; the mixture of these, etc. are illustrated. As for these release agents, it is preferred to use 0.1 to 20 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section which forms binding resin or binding resin, and it is more preferred to use one to 15 weight section.

[0041](9) As a polymerization initiator polymerization initiator, a radical polymerization initiator is used suitably. Specifically Persulfate; 4,4'-azobis, such as potassium persulfate and ammonium persulfate (4-cyanovaleric acid), 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, 2,2'-azobis 2-methyl-N-1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl PUROPIO amide, 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis isobutyronitrile, Azo compounds, such as 1,1'-azobis (1-cyclohexanecarbonitrile); Isobutyryl peroxide, Diacyl peroxide systems, such as 2,4-di-chloro benzoyl peroxide and 3,5,5'-trimethylhexanoyl peroxide; Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxy di-carbonate, Di-n-propyl peroxy di-carbonate, di-isopropyl *****- carbonate, di-2-ethoxyethyl peroxy di-carbonate, JI (2-ethylethyl peroxy) di-carbonate, **-***** butylperoxy di-carbonate, Peroxy di-carbonate, such as JI (3-methyl-3-methoxy butylperoxy) di-carbonate; (alpha and alpha-bis-neo decanoly peroxy) Diisopropylbenzene, Cumil-peroxy-neodecanoate, 1, 1', 3, and 3'-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy neo decanoate, T-hexylperoxy neodecanoate, t-butylperoxy neodecanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-butylperoxy perpivalate, Methylethyl peroxide, di-t-butyl peroxide, acetyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, Other peroxides, such as t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, di-isopropyl peroxi dicarbonate, di-t-butyl peroxyisophthalate, and t-buthylperoxy isobuthylate, are illustrated. The redox initiator which combined these polymerization initiators and a reducing agent can also be used.

[0042] Among these, an oil-soluble radical initiator meltable to a polymerization nature monomer is preferred, and can also use a water-soluble initiator together with this if needed. The using rate of a polymerization initiator receives polymerization nature monomer 100 weight section, is usually depended 0.3 to 15 weight section preferably 0.1 to 20 weight section, and is 0.5 to 10 weight section preferably. When this using rate is too small, a rate of polymerization is slow, and since a molecular weight will become low if too large, it is not desirable. Although it can add beforehand in a monomer

composition, polymerization initiators are the purposes, such as avoiding preliminary polymerization, and can also be added in suspension after the end of a granulation stage of the monomer composition in the drainage system carrier fluid inside of the body. The using rate of a polymerization initiator is a drainage system carrier fluid object standard, and is usually about 0.001 to 3 % of the weight.

[0043](10) As dispersion stabilizer used for dispersion stabilizer this invention, Sulfate, such as barium sulfate and calcium sulfate; Barium carbonate, calcium carbonate, carbonate [, such as magnesium carbonate,]; -- phosphate [, such as calcium phosphate]; -- an aluminum oxide. Metallic oxides, such as titanium oxide; Aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, Metal hydroxide, such as a ferric hydroxide; surface-active agent [, such as water soluble polymer; anionic surface-active agents, such as polyvinyl alcohol, methyl cellulose, and gelatin, a nonionic surface-active agent, and an ampholytic surface active agent,]; etc. can be mentioned. Metallic compounds, such as sulfate, carbonate, a metallic oxide, and metal hydroxide, are preferred, and colloid of the metallic compounds of difficulty water solubility is [among these] more preferred. Since especially colloid of metal hydroxide of difficulty water solubility can narrow particle size distribution of particle toner and its clear nature of a picture improves, it is preferred.

[0044]Colloid of the metal hydroxide of difficulty water solubility obtained by adjusting the pH of the solution of a water-soluble polyvalent metal compound to seven or more although colloid of difficulty water soluble metallic compounds does not have the restriction by the process, Colloid of the metal hydroxide of difficulty water solubility especially generated by the reaction in the aqueous phase of a water-soluble polyvalent metal compound and a hydroxylation alkaline metal is preferred. Number particle-size-distribution D_{50} (50% accumulated of number particle size distribution) is 0.5 micrometer or less, and, as for colloid of difficulty water soluble metallic compounds, it is preferred that D_{90} (90% accumulated of number particle size distribution) is 1 micrometer or less. If the particle diameter of colloid becomes large too much, the stability of a polymerization will collapse and the preservability of a toner will fall.

[0045]This dispersion stabilizer is usually preferably used at a rate of 0.3 to 10 weight section 0.1 to 20 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section. If there are too few these using rates, it will be difficult to acquire sufficient polymerization stability, and will become easy to generate a polymerization aggregate. On the contrary, if there are too many these using rates, the particle size distribution of particle toner spreads by the increase in particles, or aqueous solution viscosity will become large and polymerization stability will become low.

[0046](11) The manufacturing method polymerization process toner of polymerization process toner can be obtained as a colored polymer particle by carrying out suspension polymerization of a polymerization nature monomer, colorant, and the polymerization nature monomeric mixture containing aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester at least in the drainage system carrier fluid body containing dispersion stabilizer. Mix a polymerization nature monomer, colorant, aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester, a charge controlling agent, etc., it is made to more specifically distribute uniformly using a bead mill etc., and the polymerization nature monomer composition which is oily mixed liquor is prepared. Subsequently, this polymerization nature monomer composition is thrown into the drainage system carrier fluid inside of the body containing dispersion stabilizer, and is stirred with an agitator. After the particle diameter of the drop of a polymerization nature monomer composition becomes fixed by stirring, a polymerization initiator is supplied and it is made to shift into the drop of a polymerization nature monomer composition. Next, the drop of a polymerization nature monomer composition is corned even to a still more detailed drop using the mixed device which has high shearing. Thus, after corning even to the detailed drop which has the particle diameter of the grade which matches mostly in the particle diameter of the polymerization process toner to generate, it usually polymerizes at the temperature of 30-200 **.

[0047]The formation method of core shell structure has the preferred method of in the case of

polymerization process toner, making said colored polymer particle a core particle, polymerizing the polymerization nature monomer for shell under existence of this core particle, and forming a polymer layer (shell) on the surface of a core particle. In this case, the blocking resistance (preservability) of polymerization process toner can be improved by using the polymerization nature monomer which can generate the polymer of a glass transition temperature higher than the glass transition temperature of the polymer component which constitutes the colored polymer particle of a core as a polymerization nature monomer for shell. As a polymerization nature monomer for cores, that in which glass transition temperature can usually generate 60 °C or less of about 40–60 °C polymers preferably is preferred. As a polymerization nature monomer for shell, not less than 10 °C or not less than 20 °C and the things which can generate the polymer of a more desirable glass transition temperature high not less than 30 °C are preferably more preferred than the glass transition temperature of the polymer component which forms a core. The glass transition temperature of the polymer formed from the polymerization nature monomer for shell of 110 °C or less of excess of 60 °C is [usually and 120 °C or less of excess of 50 °C] 80–105 °C more preferably. Glass transition temperature is a value computed by calculation in accordance with a conventional method from the kind and using rate of each monomer. [0048] If a water-soluble polymerization initiator is added when adding the polymerization nature monomer for shell in a polymerization reaction system, it will become easy to generate a polymer particle with a core shell type structure. As a water soluble polymerization initiator, persulfate; 4,4'-azobis, such as potassium persulfate and ammonium persulfate (4-cyanovaleric acid), 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, Azo initiators, such as 2,2'-azobis 2-methyl-N-1,1'-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl PUROPIO amide; combination [of oil-soluble initiators such as cumene peroxide, and a redox catalyst]; etc. can be mentioned. The quantity of a water soluble polymerization initiator is a drainage system carrier fluid object standard, and is usually 0.001 to 3 % of the weight.

[0049] (12) the volume average particle diameter of the toner for electrostatic charge image development of toner this invention for electrostatic charge image development (the thing of core shell structure is included) — usually — 2–11-micrometer 1–12 micrometers are 3–10 micrometers more preferably. When obtaining high resolution, 2–9 micrometers of volume average particle diameter [3–8 micrometers of] of a toner can be more preferably made especially it is desirable and small even to 3–7 micrometers. The particle size distribution expressed with volume-average-particle-diameter (d_v) / number average particle diameters of the toner of this invention (d_p) is usually 1.3 or less especially preferably 1.4 or less more preferably 1.5 or less 1.7 or less. If the volume average particle diameter of a toner is too large, resolution will fall easily. If the particle size distribution of a toner is large, the rate of the toner of a large diameter will increase and resolution will fall easily.

[0050] The degree of sphericity expressed with the ratio (d_l/d_s) of a major axis (d_l) and a minor axis (d_s) is preferred, and, as for the toner of this invention, it is preferred 1–1.3, and that 1–1.2 are globular forms substantially more preferably. If a spherical toner is substantially used as an one ingredient of nonmagnetic developer, the transfer efficiency to the transfer material of the toner image on a photo conductor will improve. Such a spherical toner can be obtained with a suspension polymerization method.

[0051] In the toner of core shell structure, 0.003–0.5 micrometer of average thickness of shell is 0.001–1.0 micrometer usually 0.005–0.2 micrometer more preferably. If shell thickness is too large, fixability will fall, and if too small, preservability will fall. The diameter of a core particle of polymerization process toner, and the thickness of shell, When it is difficult to be able to obtain by measuring directly the size and shell thickness of particles which were chosen from the observation photograph as the omission when it can observe with an electron microscope, and to observe a core and shell with an electron microscope, the particle diameter of a core particle, It is reckonable from the amount of the polymerization nature monomer used which forms shell.

[0052]As for the toner of this invention, in the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter, it is preferred that it is what shows a maximum endothermic peak to a 50–80 °C field at the time of temperature up. If the maximum endothermic peak temperature of a toner is too high, low temperature fixability will fall, and when too low, it is in the tendency for preservation stability to get worse.

[0053](13) When using the toner of one ingredient of nonmagnetic developer this invention as an one ingredient of nonmagnetic developer, an external additive can be mixed if needed. As an external additive, the inorganic particle and organic resin particles which act as a plasticizer, abrasive soap, etc. are mentioned.

[0054]As an inorganic particle, a silica dioxide (silica), an aluminum oxide (alumina), titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, barium titanate, strontium titanate, etc. are mentioned, for example. As organic resin particles, methacrylate polymer particles, acrylic ester polymer particles, The core shell type particles etc. in which styrene methacrylic-acid-ester copolymer particles, styrene acrylic ester copolymer particles, and a core were formed in with the methacrylic-acid-ester copolymer, and shell was formed with the styrene polymer are mentioned.

[0055]Also in these, an inorganic oxide particle is preferred and especially a silica dioxide is preferred. Especially the silica dioxide particles by which could carry out hydrophobing processing of the non-subtlety particle surface, and hydrophobing processing was carried out are preferred. When it may use combining two or more sorts and uses combining an external additive, the method of combining the inorganic particles or inorganic particle which differs in mean particle diameter, and organic resin particles is preferred for an external additive. Although the quantity in particular of an external additive is not limited, it is usually 0.1 to 6 weight section to particle toner 100 weight section. In order to make an external additive adhere to particle toner, a toner and an external additive are put into mixers, such as a Henschel mixer, and are usually stirred.

[0056]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example are given and this invention is explained more concretely. A part and % are weight references as long as there is no notice especially. The following methods estimated physical properties and the characteristic.

(1) Dissolved amount (g/100gST; 35 °C)

The dissolved amount to styrene of aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester measured the quantity (g/100gST) of the polyfunctional ester compound which dissolves into the styrene 100g held at 35 °C.

[0057](2) Acid value (mgKOH/g)

It measured according to JIS K-1557-1970. About 50 g of samples are weighed precisely to a 300-ml beaker, 128 ml of acetone (80 v/v%) is added to this, and the point of inflection of the titration curve acquired by performing potentiometric titration with the NaOH aqueous solution of 0.1N using PH meter in this solution is made into a terminal point after the dissolution. It asks for acid value from the following formulas.

$A = [5.61 \times (B - C) \times f] / S$ -- here -- A: acid value (mgKOH/g)

B: Quantity of the sodium hydroxide solution of 0.1N which titration of the sample took (ml)

C: Quantity of the sodium hydroxide solution of 0.1N which titration of the blank test took (ml)

f: The factor S of the sodium-hydroxide solution of 0.1N: Quantity (g) of a sample

[0058](3) Hydroxyl value (mgKOH/g)

It measured according to the hydroxyl value used by JIS K-1557-1970 (the ether-test method for polyurethane). Weighing of the amount of samples calculated from the following formulas is specifically carried out to 1 mg, and it puts into 250-ml 3 angle flask with a capacitor, and 25 ml of pyridine solutions (1.4W/V%) of phthalic anhydride are added with a pipette, are soaked in a 98 °C constant temperature bath, and are heated for 2 hours. 50 ml of N / 2 sodium hydroxide solutions are

added with a pipette after cooling. Next, ten drops of pyridine solutions (1 W/V%) of phenol FUTAREN are added as an indicator, it titrates with N / 2 sodium hydroxide solutions, and the point of holding red is made into a terminal point. It asks for a hydroxyl value from the following formulas.

Output of a sample : $[56x(6-7)] / \text{hydroxyl value } H = [28.05x(B-A) \times f] / S + \text{acid value}$ --- here ---
H:hydroxyl value (mgKOH/g)

A: Quantity of the sodium hydroxide solution of N/2 which titration of the sample took (ml)

B: Quantity of the sodium hydroxide solution of N/2 which titration of the blank test took (ml)

f: The factor S of N/2 of sodium hydroxide solution : quantity (g) of a sample

[0059](4) Maximum endothermic peak temperature (**)

Based on ASTM D3418-82, aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester and the maximum endothermic peak temperature of the toner were measured. The temperature which shows the maximum endothermic peak of the DSC curve which carried out temperature up of the sample by a part for heating-rate/of 10 ** using the differential scanning calorimeter, and was more specifically obtained in the process was measured. As a differential scanning calorimeter, "SSC5200" by the SEIKO electronic industry company was used.

[0060](5) The ratio (dv/dp) with the volume average particle diameter (dv) of the drop particle diameter drop of a polymerization nature monomer composition and particle size distribution (dv), i.e., volume average particle diameter, and number average particle diameters (dp) was measured with the particle-size-distribution measuring device (a SALD2000A type, the Shimadzu Corp. make). In measurement by this particle-size-distribution measuring instrument, it carried out on condition of refractive-index = $1.55-0.20i$ and ** during ultrasonic-exposure-time = 5 minutes.

[0061](6) Volume average particle diameter (dv) and particle size distribution (dv/dp)

The particle size distribution expressed with the ratio (dv/dp) of the volume average particle diameter (dv) of a polymer particle and volume average particle diameter (dv), and number average particle diameters (dp) was measured by the multi-sizer (coal tar company make, Beckman Coulter).

Measurement by a multi-sizer was performed on measurement-particles number = 50000 piece conditions diameter = of aperture 100micrometer, the medium = iso ton II, and concentration = 10%.

[0062](7) Since the thickness of shell thickness shell was thin, it computed using the following formulas.

The radius of the core particle diameter (volume particle diameter of a multi-sizer: micrometer) before the monomer addition for $x = r(1 + s/100\rho)^{1/3} - r$, however r = shell, They are x = shell thickness (micrometer), the number of addition parts of the monomer for shell to monomer 100 weight section for s = cores, and the density (g/cm^3) of ρ = shell polymer. ρ computed the value of x as $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$.
[0063](8) fixing temperature (**)

The fixing examination was done using the printer converted so that the temperature of the fixing roll part of the printer (printing speed = a part for 16-sheet/) of commercial one ingredient of nonmagnetic development system could be changed. The temperature of the fixing roll of a modified printer was changed, the fixing rate of the developer in each temperature was measured, and the fixing examination was done by asking for the relation of a temperature-fixing rate. When changing temperature, a fixing rate is neglected for more than 5 minutes, in order to stabilize the temperature of a fixing roll.

Then, it calculated from the ratio of the image concentration before and behind the tape peeling operation of the black solid field in the examination paper printed with the modified printer.

That is, if image concentration in front of ID and after tape exfoliation is carried out ID back, the fixing rate can compute the image concentration before tape exfoliation from a following formula.

fixing rate (%) = (after [ID] / before ID) $\times 100$ --- here, with tape peeling operation. Stick adhesive tape (Sumitomo 3M Scotch whisky mending tape 810-3-18) on the measured part of an examination paper, it is made to press and adhere in a constant pressure, and they are a series of operations of

exfoliating adhesive tape in the direction which met paper with constant speed, after that. Image concentration was measured using the Macbeth reflection type image concentration measuring apparatus. In this fixing examination, fixing roll temperature applicable to 80% of a fixing rate was made into the fixing temperature of a developer.

[0064](9) Offset temperature (**)

Changed fixing temperature, black solid was made to print like a fixing examination, and fixing roll temperature when offset occurred was made into offset temperature.

(10) Preservability (%)

It puts into the container which can seal a developer, and after sealing, this container is sunk into the constant temperature bath set as the temperature of 50 **. After 72 hours pass, a container is picked out from a constant temperature bath and the developer in a container is moved to the plus sieve of 42 meshes. Under the present circumstances, a developer is calmly taken out from the inside of a container, and it moves to a plus sieve carefully so that condensation structure of the developer within a container may not be destroyed. After vibrating this screen for 30 seconds on condition of the oscillating intensity graduation 4.5 using the aforementioned granular material measuring apparatus, the weight of the developer which remained in the plus sieve was measured, and it was considered as the weight of the condensation developer. The weight percentage (% of the weight) of the condensation developer to all the developers was computed. It measured 3 times per one sample, and the average value was made into the index of preservability.

[0065](11) The developer evaluated to the developer of this printer is put in using the modified printer of the environment dependency above-mentioned of image quality, Perform continuous printing from the first stage after neglect under the environment of the temperature of 35 **, and 80% of relative humidity one whole day and night, and printing density with a reflection density plan (made in Macbeth) or more by 1.3. And fogging of the nonimage area on the photo conductor measured with the whiteness degree plan (made by Nippon Denshoku) counted the continuous printing number of sheets which can maintain 15% or less of image quality, and evaluated environment dependency by the following standard. Fogging made adhesive tape (Sumitomo 3M Scotch whisky mending tape 810-3-18) adhere to the nonimage area on a photo conductor, and was investigated. Adhesive tape is stuck on a blank paper and, specifically, the whiteness degree A is measured. On the other hand, after making adhesive tape adhere to the nonimage area of the photo conductor after printing, it removes, and this is stuck on a blank paper, and the whiteness degree B is measured. Fogging is computable by the following formula. Continuous printing was performed with printing density 5%, and printing density and fogging were investigated every 500 sheets.

Fogging (%) = $[(A-B) / A] \times 100$ A: Even if it prints 10000 sheets, there is no problem in a picture characteristic. Even if it prints to C:5000-7000 sheets which do not have a problem in a picture characteristic even if it prints to B:7500-9500 sheets, a problem occurs in a picture characteristic in D:4500 or less sheets which do not have a problem in a picture characteristic.

[0066][Example 1]

(1) 100 copies of polymerization nature monomers which consist of 80.5 copies of preparation styrene and 19.5 copies of n-butyl acrylate of a monomer composition (calculation Tg of the copolymer obtained = 55 **), six copies of carbon black (the Mitsubishi Chemical make, trade name "#25"), and a charge controlling agent (the Hodogaya chemicals company make.) One copy of trade name "SUPIRON black TRH", 0.4 copy of divinylbenzene, After agitating and mixing 1.0 copy of t-dodecyl mercaptan, and 0.5 copy of polymethacrylic-acid-ester macro monomer (Toagosei chemical industry company make and trade name:AA6, Tg = 94 **) with the usual agitating device, uniform dispersion was carried out with the media type dispersion machine. It is phthalic acid dibehenyl as a polyfunctional ester compound here. The dissolved amount to [styrene = more than 15(g/100gST; 35 **)] Ten copies were added, and it mixed, dissolved and the monomer composition was prepared. All

preparation of a monomer composition was performed at the room temperature.

[0067](2) In the solution which dissolved 9.5 copies of magnesium chlorides (water-soluble polyvalent metallic salt) in 250 copies of ion exchange water at the preparation room temperatures of the drainage system carrier fluid object. It added gradually under churning of the solution which dissolved 5.8 copies of sodium hydroxide (hydroxylation alkaline metal) in 50 copies of ion exchange water, and magnesium hydroxide colloid (metal hydroxide colloid of difficulty water solubility) dispersion liquid were prepared. All preparation of these dispersion liquid was performed at the room temperature. When the particle size distribution of the above-mentioned colloid was measured with the SALD particle-size-distribution measuring instrument (Shimadzu), D_{50} (50% accumulated of number particle size distribution) was [D_{90} (90% accumulated of number particle size distribution)] 0.80 micrometer in 0.36 micrometer.

[0068](3) Granulation stage above (2) In the prepared magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid, at a room temperature. The monomer composition prepared above (1) was thrown in, and after agitating until the drop was stabilized, five copies of t-butylperoxy2-ethylhexanoate (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name "par butyl O") was added as a polymerization initiator. Subsequently, using EBARAMAIRUDA (the Ebara Corp. make, trade name "MDN303 V type"), quantity shearing churning during 10 minutes was carried out at the number of rotations of 15,000 rpm, and the detailed drop of the monomer composition was corned.

[0069](4) Suspension polymerization above (3) The drainage system carrier fluid object (suspension) of the corned monomer composition was fed into the reactor equipped with an impeller, and the polymerization reaction was started at 90 **. It water-cooled and the polymerization reaction was terminated, after making a polymerization reaction continue for 10 hours. Agitating the water dispersion of the polymer particle obtained by the polymerization reaction at a room temperature, sulfuric acid was added, pH of the system was made or less into four, acid cleaning (for 25 ** and 10 minutes) was performed, and filtration separated water. Then, 500 copies of ion exchange water was newly added and re-slurred, and backwashing by water was performed. Then, again, at the room temperature, drying and backwashing by water were repeated several times, and were performed. Subsequently, filtering separation of the solid content was carried out, it dried at 40 ** with the dryer one whole day and night, and polymer particles were collected. The volume average particle diameter (d_v) of the obtained polymer particle was 6.8 micrometers, and volume-average-particle-diameter (d_v) / number average particle diameters (d_p) were 1.22. In DSC measurement, the maximum endothermic peak appeared in 57 **.

[0070](5) The preparation above (4) of a developer To 100 copies of obtained polymer particles, 0.6 copy of colloidal silica (the product made by Japanese Aerosil, a trade name "RX-200") which carried out hydrophobing processing at the room temperature was added, it mixed to them using the Henschel mixer, and one ingredient of nonmagnetic developer was prepared.

[0071](6) Developer characteristic above (5) It was 145 ** when fixing temperature was measured using the obtained developer. The offset temperature of this developer, preservability, and the environment dependency of image quality were investigated. A result is shown in Table 1.

[0072][Example 2] -- as colorant -- instead of [of carbon black] -- a yellow pigment (the Clariant, LTD. make.) Trade-name "toner yellow HG VP2155": Use C.I. pigment yellow 1805 copy, and it is isophthalic acid distearyl as aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester. The dissolved amount to [styrene = polymerization process toner and a developer were obtained like Example 1 except having used] more than 15 (g/100gST; 35 **). It was 135 ** when fixing temperature was measured using the obtained developer. A result is shown in Table 1.

[0073][Example 3] It is isophthalic acid dibehenyl as aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester. The dissolved amount to [styrene = polymerization process toner and a developer were obtained like Example 1 except having used] more than 15 (g/100gST; 35 **). It was 140 ** when fixing

temperature was measured using the obtained developer. A result is shown in Table 1.

[0074][Example 4] It is trimellitic acid distearyl mono-behenyl as aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester. The dissolved amount to [styrene = polymerization process toner and a developer were obtained like Example 1 except having used] more than 15 (g/100gST; 35 **). It was 140 ** when fixing temperature was measured using the obtained developer. A result is shown in Table 1.

[0075][Example 5]

(1) It is phthalic acid distearyl as synthetic aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester of a core particle. The dissolved amount to [styrene = it is a process (1) of Example 1 except having used] more than 15 (g/100gST; 35 **). - It carried out like (3). However, process (3) Quantity **** stirring during 30 minutes was carried out at the number of rotations of 15,000 rpm, using EBARAMAIRUDA then, and the drop of the monomer composition was corned. When put the drainage system carrier fluid object of this corned monomer composition into the reactor equipped with stirring wings, a polymerization reaction was made to start at 60 ** and polymerization conversion reached to about 100%, it sampled and the particle diameter of the core particle (colored polymer particle) was measured. As a result, volume average particle diameter (dv) was 6.2 micrometers, and volume-average-particle-diameter (dv) / number average particle diameters (dp) were 1.23.

[0076](2) At the formation room temperature of shell, two copies of methyl methacrylate (calculation $T_g = 105$ **) and 30 copies of water were micro-disperse-ization-processed with the ultrasonic emulsification machine, and the water dispersion of the polymerization nature monomer for shell was obtained. D_{90} was 1.6 micrometers when the particle diameter of the drop of the polymerization

nature monomer for shell measured the obtained drop with the SALD particle-size-distribution measuring instrument. Water dispersion [of this polymerization nature monomer for shell] and water-soluble initiator [Wako Pure Chem make, trade name "VA-086"; 2, and 2'-azobis [The 2-methyl-N-(2-hydroxy ethyl)-propionamide]] After putting into the reactor the solution which dissolved 0.2 copy in 65 copies of distilled water and continuing a polymerization for 4 hours, the reaction was suspended and the water dispersion of pH 9.5 polymer particle was obtained.

[0077]After making pH of the system or less into four with sulfuric acid, performing acid cleaning (for 25 ** and 10 minutes) and filtration separating water, stirring the water dispersion of the polymer particle which has the core shell structure acquired above at a room temperature, 500 copies of ion exchange water was newly added and re-slurred, and backwashing by water was performed. Then, again, drying and backwashing by water were dried at 45 ** with the dryer one whole day and night, after the repetition line carried out filtering separation of the solid content several times at the room temperature, and the polymer particle was obtained.

[0078]This polymer particle is 6.7 micrometers in volume average particle diameter (dv).

Volume-average-particle-diameter (dv) / number average particle diameters (dp) were 1.21.

The shell thickness calculated from the amount of the polymerization nature monomer for shell used and the particle diameter of the core particle was 0.02 micrometer. The endothermic peak temperature of the polymer particle was 50 **.

[0079](3) To 100 copies of polymer particles which have the developer above-mentioned core shell structure, it added and passed through 0.6 copy of colloidal silica (the product made by Japanese Aerosil, a trade name "RX-200") which carried out hydrophobing **** at the room temperature, it mixed using the NSHIERU mixer, and the developer was prepared. Thus, it was 140 ** when fixing temperature was measured using the obtained developer. A result is shown in Table 1.

[0080][Comparative example 1] It is phthalic acid dimyristyl as aromatic-polyvalent-carboxylic-acid alkyl ester. number of carbon atoms =14; of [alkyl part -- dissolved amount = to styrene -- polymerization process toner and a developer were obtained like Example 1 except having used] more than 15 (g/100gST; 35 **). It was 125 ** when fixing temperature was measured using the obtained developer. This developer had bad preservability and the whole was solidifying it after 72-hour

preservation at 50 **. A result is shown in Table 1.

[0081]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
芳香族多価カルボン酸アルキルエステル (種類)	フタル酸ジベヘニル	イソフタル酸ジステアリル	イソフタル酸ジベヘニル	トリメリット酸ジステアリルモノベヘニル	フタル酸ジステアリル	フタル酸ジメリスチル
重量部	10	10	10	10	10	10
酸 価 (mgKOH/g)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
水酸基価 (mgKOH/g)	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6
吸熱ピーク温度 (°C)	58	55	63	62	51	44
着色剤 (種類)	#25	HGVP 2155	#25	#25	#25	#25
トナー特性						
体積平均粒径 (dv)	6.8	6.6	6.6	6.7	6.7	6.8
粒径分布 (dv/dp)	1.22	1.23	1.20	1.21	1.21	1.20
シェル厚み (μm)	-	-	-	-	0.02	-
吸熱ピーク温度 (°C)	57	54	62	62	50	42
現像剤特性						
定着温度 (°C)	145	135	140	140	140	125
オフセット温度 (°C)	≥ 220	≥ 220	≥ 220	≥ 220	≥ 220	170
保存性 (wt.%)	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	全体固化
画質の環境依存性	A	A	A	A	A	A

[0082]

[Effect of the Invention]According to this invention, fixing temperature is low, and it can respond to energy saving, printing, improvement in the speed, colorization of a copy, etc., and, moreover, excels in preservability and mobility, and hot offset-proof nature is good and the toner for electrostatic charge image development which can form good image quality with high resolution further is provided.

[Translation done.]

【物件名】

刊行物 3

刊行物 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-281909

(P2001-281909A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51) Int.Cl.

G 0 3 G 9/08

識別記号

3 6 5

F I

G 0 3 G 9/08

ターム(参考)

3 6 5 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-95677(P2000-95677)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 岸本 琢治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

Fターム(参考) 2H05 AA06 CA30 DA05 DA06 EA03

FB02

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 定着温度が低く、省エネルギー化、印字及び複写の高速化やカラー化などに対応することができ、しかもなお、保存性と流動性に優れ、オフセット温度が高く、高解像度で良好な画質を形成することが可能な静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤と多官能エステル化合物とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該多官能エステル化合物が、アルキル部分の炭素原子数が15以上の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【添付書類】

12 072

(2)

特開2001-281909

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と着色剤と多官能エステル化合物とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該多官能エステル化合物が、アルキル部分の炭素原子数が15以上の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 芳香族多価カルボン酸アルキルエステルが、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～80℃の領域に最大吸熱ピークを示すものである請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法等により感光体上に形成された静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナーに関し、さらに詳しくは、定着性と保存性（耐ブロッキング性）が共に優れ、しかも高画質の画像を形成することができる静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真装置や静電印刷装置等の画像形成装置においては、均一かつ一様に帯電させた感光体上に画像露光を行って静電潜像（静電荷像）を形成し、次いで、露光領域または非露光領域に現像剤を付着させて現像を行う。感光体上に形成された現像剤像は、通常、紙やOHPシート等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気などの種々の方式により、転写材上に定着される。現像剤としては、結着樹脂中に着色剤やその他の添加剤（例えば、帯電制御剤、離型剤など）を分散させた着色粒子からなる静電荷像現像用トナーが用いられている。

【0003】従来、静電荷像現像用トナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤やその他の添加剤を熔融混合した樹脂組成物を粉砕し、分級して得られた粉砕法トナーが主流であった。近年では、粒径の制御が容易で、粉砕や分級などの煩雑な工程の省略が可能であり、画質も良好な重合法トナーが広く用いられるようになっている。一般に、重合法トナーは、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を含有する単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する攪拌装置を用いて分散し、該単量体組成物の微細な液滴を形成させた後、懸濁重合することにより製造されている。重合性単量体の重合により生成する重合体が結着樹脂となり、その中に着色剤やその他の添加剤が分散している。

【0004】静電荷像現像用トナーには、精細で高濃度の優れた画質の画像を形成することができ、温度や湿度などの環境の変化によっても画質が劣化せず、しかも連続印字や連続複写が可能であることなどが要求されている。これらの特性に加えて、最近、静電荷像現像用トナーには、省エネルギーに寄与できること、印字及び複写

の高速化やカラー化に対応できることなどが求められている。そのために、静電荷像現像用トナーには、高画質を維持し、保存性を損なうことなく、しかもなお、定着温度の低下などの定着性を改善することが求められている。

【0005】具体的には、最近、静電荷像現像用トナーが使用される電子写真方式の複写機やプリンター等の画像形成装置において、消費電力の低減化が図られている。電子写真方式の中でも特にエネルギーを消費する工程は、感光体上のトナー像を紙などの転写材上に転写した後、定着するための定着工程である。一般に、定着工程では、トナー像を転写材上に定着させるために、150℃以上に加熱した定着ロールや定着ベルトが使用され、そのエネルギー源として電気が使われている。この定着温度を下げることで、省エネルギーの観点から求められている。

【0006】また、最近、印字速度や複写速度の高速化が求められている。特に、画像形成装置の複合化やパーソナルコンピュータのネットワーク化が進む中で、高速印字や高速複写に対する要求は益々強くなっている。そのため、高速プリンターや高速複写機においては、定着時間の短縮化が必要になっている。

【0007】静電荷像現像用トナーの設計において、こうした画像形成装置からの要求に応える手法として、結着樹脂のガラス転移温度を低下させる方法がある。しかし、結着樹脂のガラス転移温度を低下させると、トナーの保存中あるいは現像装置のトナーボックス中で、トナー粒子が互いにブロッキングを起こして、凝集体となり、いわゆる保存性の悪いトナーになってしまう。

【0008】さらに、最近では、電子写真方式によるカラー印字やカラー複写技術が開発されている。カラー印字やカラー複写を行うには、感光体上の静電潜像を、通常、3ないし4色のカラートナーを用いて現像し、転写材上に一度にあるいは順次転写し、しかる後、定着している。このため、白黒画像に比べて定着するトナーの層厚が厚くなる。また、混色により所定の色調に発色させるには、定着時に、重なった複数のカラートナーを均一に熔融させることが必要である。

【0009】そのために、カラートナーでは、定着温度付近での熔融粘度を従来のものと比べて低く設計して、熔融しやすくする必要がある。トナーの熔融粘度を低くする手法としては、従来のトナーに比べて、結着樹脂の分子量を低くしたり、ガラス転移温度を下げるなどの方法がある。しかし、いずれの方法でも、ブロッキングを起しやすく、保存性の悪いトナーになってしまう。このように、省エネルギー化、印字や複写の高速化、カラー化に対応するトナーの改質手法を採用すると、トナーの保存性が低下する。

【0010】従来より、低温定着性が良好な静電荷像現像用トナーを得るために、パラフィンワックスなどの融

(3)

特開2001-281909

型性を有する低軟化点物質をトナー中に存在させて、トナーの軟化点を下げる方法が提案されている（特開昭63-173067号公報、特開平6-161144号公報など）。しかし、こうしたトナーでは、高画質を達成し、かつ、低温定着性と保存性とを高度にバランスさせることが難しい。

【0011】特開平5-197193号公報には、重合法トナーにおいて、トナー粒子が高軟化点樹脂（A）と低軟化点物質（B）とを含有し、高軟化点樹脂を主体とするA相が表面近傍に存在し、低軟化点物質を主体とするB相が表面近傍には存在しない相分離構造のトナーが提案されている。しかし、このトナーは、耐ブロッキング性は良好であるものの、定着温度が未だ高く、低温定着性が十分ではない。また、重合性単量体に不溶のワックスなどの低軟化点物質をトナー中に多量に含有させることは難しい。しかも、該公報の実施例に示されている添加量でトナー中に低軟化点物質を存在させると、光沢過剰となり、良好な画質を得ることが困難である。

【0012】特開平7-98511号公報には、結着樹脂、着色剤、並びに3級及び／または4級炭素原子を有しかつ二官能以上のアルコール化合物もしくはカルボン酸化合物から得られる多官能ポリエステル化合物を含有する静電荷像現像用トナーが提案されている。該公報には、このトナーは、低温定着性、耐オフセット性に優れ、フルカラー画像の形成に好適であると記載されている。しかし、該公報に具体的に示されている多官能ポリエステル化合物は、結晶性が高いため、重合法トナー中に含有させるには、重合性単量体中に60℃程度の高温で溶解させる必要がある。重合性単量体に多官能ポリエステルを高温で溶解させた後、重合開始剤も高温で投入することになるため、重合反応の制御が困難で、均一なトナーを得ることが容易ではない。

【0013】特開平11-133657号公報には、少なくとも結着樹脂、着色剤、及びワックスを含有するトナーにおいて、該ワックスとして、特定のエステル化合物を含有するトナーが提案されている。しかし、重合法トナー中に該エステル化合物を含有させるには、重合性単量体を65℃程度に加熱する必要がある。また、該公報には、該ワックスが結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球状及び／または紡錘形で凝状に分散されていることが好ましいと記載されている。しかし、定着時に結着樹脂の可塑化を担うワックスがトナー内部に相分離して存在していると、実際には、定着時にトナーを熔融させるのに多大な熱量を必要とし、低エネルギー化に逆行する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、定着温度が低く、省エネルギー化、印字及び複写の高速化やカラー化などに対応することができ、しかもなお、保存性と流動性に優れ、オフセット温度が高く、高解像度で

良好な画質を形成することが可能な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0015】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、少なくとも結着樹脂と着色剤と多官能エステル化合物とを含有し、さらに必要に応じて各種添加剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該多官能エステル化合物として、アルキル部分の炭素原子数が15以上の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有させることにより、前記目的を達成できることを見いだした。この特定の多官能エステル化合物は、重合性単量体に対する溶解性が良好であるため、重合法トナーへの適用が容易である。この多官能エステル化合物は、トナーに対して、軟化剤、離型剤、オフセット防止剤などの改質剤として作用する。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも結着樹脂と着色剤と多官能エステル化合物とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該多官能エステル化合物が、アルキル部分の炭素原子数が15以上の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルであることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】芳香族多価カルボン酸アルキルエステル

本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、カルボキシル基を2以上有する芳香族多価カルボン酸と、炭素原子数が15以上、好ましくは15～30、より好ましくは16～25の直鎖状または分岐状の高級アルコールとの脱水縮合により得られる多官能エステル化合物である。アルキル部分の炭素原子数が少なすぎると、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルが、結着樹脂に対し可塑剤として働き、トナーのガラス転移温度が必要以上に低下し、保存性が悪いトナーになってしまう。

【0018】芳香族多価カルボン酸の具体例としては、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-メチルイソフタル酸などのベンゼンジカルボン酸；1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸などのベンゼントリカルボン酸；1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸などのベンゼンテトラカルボン酸；ベンゼンペンタカルボン酸、メチルベンゼンペンタカルボン酸などのベンゼンペンタカルボン酸；ベンゼンヘキサカルボン酸；1, 8-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸；が挙げられる。

【0019】炭素原子数が15以上の高級アルコールの具体例としては、ペンタデシルアルコール（C=1

(4)

特開2001-281909

5)、セチルアルコール(C=16)、ヘプタデシルアルコール(C=17)、ステアリルアルコール(C=18)、ノナデシルアルコール(C=19)、エイコシルアルコール(C=20)、ペヘニルアルコール(C=22;1-ドコサノール)、セリルアルコール(C=26)、メシリルアルコール(C=30)などが挙げられる。

【0020】芳香族多価カルボン酸と高級アルコールとの脱水縮合反応は、アルキルエステルが得られる条件であれば特に制限されず、例えば、芳香族多価カルボン酸ハライドと高級アルコールとを、適当な溶剤中、塩基性条件下で反応させることにより得ることができる。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルのなかでも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50~80℃の領域に最大吸熱ピークを示すものは、低温定着性に優れたトナーを与えることができるので、特に好ましい。

【0021】重合法によりトナーを製造する場合、重合性単量体として、スチレンまたはスチレンを含有する単量体混合物を使用することが多いので、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、スチレンに対する溶解性が良好であるのが好ましい。具体的には、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、35℃で測定したスチレン100gに対する溶解量(g/100gST;35℃)が5g以上であることが好ましい。この溶解量は、より好ましくは10g以上、特に好ましくは15g以上である。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの35℃でのスチレンに対する溶解量が少なすぎると、スチレンを含有する重合性単量体に対する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの溶解性が低下する。そのため、重合法トナー中の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの含有量が不足し、定着温度を十分に下げることが困難になる。また、この溶解量が少なすぎると、重合性単量体中に十分な量の芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを溶解させるのに高温に加熱する必要が生じる。しかも、このような芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを重合性単量体中に加熱して溶解させても、生成した重合法トナー中に不均一分散しやすくなる。

【0022】本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの酸価は、2mgKOH/g以下であることが好ましい。酸価の上限は、より好ましくは1.5mgKOH/g、特に好ましくは1.0mgKOH/gである。酸価の下限は好ましくは0.05mgKOH/gである。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの酸価が高すぎると、水系分散媒体中で単量体組成物の液滴を造粒する際に悪影響を及ぼし、粒径分布が均一で安定した液滴粒子を造粒することが困難になる。また、酸価が高すぎる芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有するトナーは、高温高湿下での帯電性が不安定となり、十分な画像濃度を得ることが難しくなる。

【0023】本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの水酸基価は、2mgKOH/g以下であることが好ましい。水酸基価の上限は、より好ましくは1.5mgKOH/g、特に好ましくは1.0mgKOH/gである。多くの場合、水酸基価の下限は0.1mgKOH/gである。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの水酸基価が高すぎると、水系分散媒体中で単量体組成物の液滴を造粒する際に、液滴の粒径分布が広がりやすくなることに加えて、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルが液滴表面に集まりやすくなり、しかも該芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの水系分散媒体との親和性が高いため、液滴同士の合が起りやすくなる。

【0024】本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、前記の如き諸特性を有すると共に、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50~80℃の領域に最大吸熱ピークを示すものであることが好ましい。最大吸熱ピーク温度が50~80℃にある芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、低軟化点物質であり、トナーの低温定着性に十分に寄与することができる。この最大吸熱ピーク温度は、より好ましくは50~70℃、特に好ましくは50~65℃である。このような芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有するトナーは、低温定着性に優れるとともに、オフセット温度が高く、耐ホットオフセット性に優れている。

【0025】芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの使用割合は、トナーの結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部である。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの使用割合が小さすぎると、低温定着性に優れたトナーを得ることが困難となる。芳香族多価カルボン酸アルキルエステルの使用割合が大きすぎると、耐ホットオフセット性が低下したり、感光体表面へのトナーフィリングが生じやすくなる。

【0026】静電荷像現像用トナー

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び前記芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有する着色粒子であればよく、その製造方法によって特に制限されず、例えば、粉砕法や重合法により得ることができる。重合法としては、乳化重合法、凝集法、分散重合法、懸濁重合法などが挙げられる。重合法によれば、ミクロンオーダーのトナー粒子を比較的小さい粒径分布で直接得ることができる。また、本発明のトナーは、低温定着の観点から着色粒子の表面に樹脂被覆層を形成したコア・シェル構造を有するトナー(カプセルトナー)が好ましい。本発明のトナーは、懸濁重合法によって得られる重合法トナーであることが現像剤特性の観点から特に好ましい。

50 【0027】懸濁重合による重合法トナーは、分散安定

(5)

特開2001-281909

剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有する単量体組成物を懸濁重合することにより得ることができる。重合性単量体が重合して生成する重合体が結着樹脂となる。

【0028】コア・シェル構造を有するトナーは、スプレッドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法により製造することができる。特に*in situ*重合法や相分離法は、製造効率がよく好ましい。具体的には、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有する単量体組成物を懸濁重合することにより得られた着色重合体粒子をコア粒子とし、該コア粒子の存在下に、シェル用重合性単量体を懸濁重合して、コア粒子を被覆する重合体層（シェル）を形成することにより得ることができる。シェル用重合性単量体が重合して形成される重合体層が樹脂被覆層となる。重合性単量体組成物には、必要に応じて、架橋性単量体、マクロモノマー、分子量調整剤、帯電制御剤、汎用の離型剤、滑剤、分散助剤などの各種添加剤を含ませることができる。

【0029】(1) 重合性単量体

重合性単量体としては、モノビニル系単量体が好ましい。具体的には、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；などが挙げられる。モノビニル系単量体は、それぞれ単独で、あるいは複数の単量体を組み合わせて用いることができる。モノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体とを併用するのが好適である。

【0030】(2) 架橋性単量体及び架橋性重合体
重合性単量体と共に架橋性単量体及び／または架橋性重合体を用いると、ホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和

二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；1,4-ブタンジオール、1,9-ノナンジオール等の脂肪族両末端アルコール由来の（メタ）アクリレート；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；などを挙げることができる。架橋性重合体としては、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステルやポリシロキサン由来の（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。架橋性単量体及び／または架橋性重合体は、重合性単量体100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.1~2重量部の割合で使用される。

【0031】(3) マクロモノマー

重合性単量体と共にマクロモノマーを用いると、保存性やオフセット防止性と低温度定着性とのバランスを良くすることができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な官能基（例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基）を有する比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、数平均分子量が通常1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。数平均分子量が小さいマクロモノマーを用いると、トナー粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下する。逆に、数平均分子量が大きいマクロモノマーを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪く、トナーの定着性が低下する。

【0032】マクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどが挙げられる。マクロモノマーの中でも、結着樹脂のガラス転移温度より高いガラス転移温度を有する重合体が好ましく、特にスチレンとメタクリル酸エステル及び／またはアクリル酸エステルとの共重合体マクロモノマーやポリメタクリル酸エステルマクロモノマーが好適である。マクロモノマーを使用する場合、その配合割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、より好ましくは0.05~1重量部である。マクロモノマーの使用割合が大きすぎると、定着性が低下する傾向を示す。

【0033】(4) 着色剤

着色剤としては、カーボンブラックやチタンホワイトなどのトナーの分野で用いられている各種顔料及び染料を使用することができる。黒色着色剤としては、カーボン

(6)

特開2001-281909

ブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、また、トナーの環境への安全性も高まるので好ましい。

【0034】カラートナー用着色剤としては、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などを使用することができる。イエロー着色剤としては、例えば、C. 1. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181；ネフトールイエローS、ハンザイエローG、C. 1. バットイエロー等が挙げられる。

【0035】マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等が挙げられ、より具体的には、例えば、C. 1. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251；C. 1. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0036】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が挙げられ、より具体的には、例えば、C. 1. ピグメントブルー2、3、6、15、15：1、15：2、15：3、15：4、16、17、60；フタロシアニンブルー、C. 1. バットブルー、C. 1. アシッドブルーなどが挙げられる。該着色剤は、結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

【0037】(5) 分子量調整剤

分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0038】(6) 溶剤・分散助剤

着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、脂肪酸とNa、K、Ca、Mg、Zn等の金属とからなる脂肪酸金属塩などの溶剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような溶剤や分散助剤は、着色剤の重量を基準として、通常1/1000～1/1程度の割合で使用される。

【0039】(7) 帯電制御剤

トナーの帯電性を向上させるために、各種の正帯電性または負帯電性の帯電制御剤を単量体組成物中に含有させることが好ましい。帯電制御剤としては、例えば、ポントロンN01（オリエント化学社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロブラックTRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ポントロンS-34（オリエント化学社製）、ポントロンE-81（オリエント化学社製）、ポントロンE-84（オリエント化学社製）、ポントロンE-89（オリエント化学社製）、ポントロンF-21（オリエント化学社製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）、TNS-4-1（保土ケ谷化学社製）、TNS-4-2（保土ケ谷化学社製）、LR-147

（日本カーリット社製）などの帯電制御剤；特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有共重合体等の帯電制御樹脂；等を用いることができる。帯電制御剤は、結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～7重量部の割合で用いられる。

【0040】(8) 離型剤

本発明で使用する芳香族多価カルボン酸アルキルエステルは、離型剤としても作用するため、他の離型剤の使用は必要ないけれども、所望により、オフセット防止などの目的で各種離型剤を含有させてもよい。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレン、及びこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレン、及びこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロブシワックスなどの合成ワックス；その他の多官能エステル化合物；これらの混合物等が例示される。これらの離型剤は、結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部を用いるのが好ましく、1～15重量部を用いることがより好ましい。

【0041】(9) 重合開始剤

重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好適に用い

(7)

特開2001-281909

られる。具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；イソプロチルパーオキシaid、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシaid、3, 5, 5'-トリメチルヘキサノイルパーオキシaid等のジアシルパーオキシaid系；ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルエチルパーオキシ)ジカーボネート、ジ-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類；(α , α -ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1', 3, 3'-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、メチルエチルパーオキシid、ジ-*t*-ブチルパーオキシid、アセチルパーオキシid、ジクミルパーオキシid、ラウロイルパーオキシid、ベンゾイルパーオキシid、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の他の過酸化物類などが例示される。これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレッドックス開始剤を使用することもできる。

【0042】これらのうち、重合性単量体に可溶性油溶性ラジカル開始剤が好ましく、必要に応じて、水溶性の開始剤をこれと併用することもできる。重合開始剤の使用割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.3~15重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。この使用割合が小さすぎると重合速度が遅く、大きすぎると分子量が低くなるので好ましくない。重合開始剤は、単量体組成物中に予め添加することができるが、早期重合を避けるなどの目的で、水系分散媒体中での単量体組成物の造粒工程終了後に懸濁液中に添加することもできる。また、重合開始剤の使用割合は、水系分散媒体基準で、通常0.001~3重量%程度である。

【0043】(10)分散安定剤

本発明に用いられる分散安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤；などを挙げることができる。これらのうち、硫酸塩、炭酸塩、金属酸化物、金属水酸化物などの金属化合物が好ましく、難水溶性の金属化合物のコロイドがより好ましい。特に、難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、トナー粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

【0044】難水溶性金属化合物のコロイドは、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドが好ましい。難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D₅₀(個数粒径分布の50%累積値)が0.5 μ m以下で、D₉₀(個数粒径分布の90%累積値)が1 μ m以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなりすぎると、重合の安定性が崩れ、また、トナーの保存性が低下する。

【0045】この分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部の割合で使用される。この使用割合が少なすぎると、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成しやすくなる。逆に、この使用割合が多すぎると、微粒子の増加によりトナー粒子の粒径分布が広がったり、水相液粘度が大きくなって重合安定性が低くなる。

【0046】(11)重合法トナーの製造方法

重合法トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び芳香族多価カルボン酸アルキルエステルを含有する重合性単量体混合物を懸濁重合することにより、着色重合体粒子として得ることができる。より具体的には、重合性単量体、着色剤、芳香族多価カルボン酸アルキルエステル、帯電制御剤などを混合し、ビーズミルなどを用いて均一に分散させて、油性の混合液である重合性単量体組成物を調製する。次いで、この重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌機で攪拌する。攪拌により重合性単量体組成物の液滴の粒径が一定になってから、重合開始剤を投入し、重合性単量体組成物の液滴中に移行させる。次に、高剪断力を有する混合装置を用いて、重合性単量体組成物の液滴を更に微細な

(8)

特開2001-281909

液滴にまで造粒する。このようにして、生成する重合体トナーの粒径にはば匹敵する程度の粒径を持つ微細な液滴にまで造粒した後、通常、30～200℃の温度で重合する。

【0047】コア・シェル構造の形成方法は、重合体トナーの場合には、前記着色重合体粒子をコア粒子とし、該コア粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合して、コア粒子の表面に重合体層（シェル）を形成する方法が好ましい。この場合、シェル用重合性単量体として、コアの着色重合体粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度の重合体を生成することができる重合性単量体を使用することにより、重合体トナーの耐ブロッキング性（保存性）を高めることができる。コア用重合性単量体としては、ガラス転移温度が、通常60℃以下、好ましくは40～60℃程度の重合体を生成し得るものが好適である。シェル用重合性単量体としては、コアを形成する重合体成分のガラス転移温度よりも10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上高いガラス転移温度の重合体を生成し得るものが好適である。シェル用重合性単量体から形成される重合体のガラス転移温度は、通常、50℃超過120℃以下、好ましくは60℃超過110℃以下、より好ましくは80～105℃である。なお、ガラス転移温度は、各単量体の種類と使用割合から、常法に従って計算により算出される値である。

【0048】シェル用重合性単量体を重合反応系に添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加すると、コア・シェル型の構造を持つ重合体粒子を生成しやすくなる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩、2,2'-アゾビス-2-メチル-N-1,1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、水系分散媒体基準で、通常、0.001～3重量％である。

【0049】（12）静電荷像現像用トナー
本発明の静電荷像現像用トナー（コア・シェル構造のものを含む）の体積平均粒径は、通常1～12μm、好ましくは2～11μm、より好ましくは3～10μmである。高解像度を得る場合は、トナーの体積平均粒径を好ましくは2～9μm、より好ましくは3～8μm、特に好ましくは3～7μmにまで小さくすることができる。本発明のトナーの体積平均粒径（dv）／個数平均粒径（dp）で表される粒径分布は、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.4以下、特に好ましくは1.3以下である。トナーの体積平均粒径が大きすぎると、解像度が低下しやすくなる。トナーの粒径

分布が大きいと、大粒径のトナーの割合が多くなり、解像度が低下しやすくなる。

【0050】本発明のトナーは、長径（dl）と短径（ds）との比（dl/ds）で表される球形度が、好ましくは1～1.3、より好ましくは1～1.2の実質的に球形であることが好ましい。実質的に球形のトナーを非磁性一成分現像剤として用いると、感光体上のトナー像の転写材への転写効率が増大する。このような球形のトナーは、懸濁重合法により得ることができる。

10 【0051】コア・シェル構造のトナーにおいては、シェルの平均厚みは、通常0.001～1.0μm、好ましくは0.003～0.5μm、より好ましくは0.005～0.2μmである。シェル厚みが大きすぎると定着性が低下し、小さすぎると保存性が低下する。重合体トナーのコア粒子径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径と、シェルを形成する重合性単量体の使用量から算定することができる。

【0052】本発明のトナーは、示差走査熱分析により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～80℃の領域に最大吸熱ピークを示すものであることが好ましい。トナーの最大吸熱ピーク温度が高すぎると低湿定着性が低下し、低すぎると保存安定性が悪化する傾向にある。

【0053】（13）非磁性一成分現像剤

30 本発明のトナーを非磁性一成分現像剤として使用する場合には、必要に応じて外添剤を混合することができる。外添剤としては、流動化剤や研磨剤などとして作用する無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。

【0054】無機粒子としては、例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル共重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。

40 【0055】これらの中でも、無機酸化物粒子が好ましく、二酸化ケイ素が特に好ましい。無機微粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤は、2種以上を組み合わせる用いてもよく、外添剤を組み合わせる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子とを組み合わせる方法が好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重

(9)

特開2001-281909

量部に対して、通常0.1～6重量部である。外添剤をトナー粒子に付着させるには、通常、トナーと外添剤とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌する。

【0056】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。物性及び特性は、以下の方法により評価した。

(1) 溶解量 (g/100g ST; 35℃)

芳香族多価カルボン酸アルキルエステルのスチレンに対する溶解量は、35℃に保持したスチレン100g中に溶解する多官能エステル化合物の量 (g/100g ST) を測定した。

【0057】(2) 酸価 (mg KOH/g)

JIS K-1557-1970に準じて測定した。試料約50gを300mlピーカーに精秤し、これにアセトン(80v/v%)128mlを加え、溶解後、この溶液をPH計を用いて、0.1NのNaOH水溶液で電位差滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点にする。酸価は、以下の式から求める。

$$A = \{5.61 \times (B - C) \times f\} / S$$

ここで、

A: 酸価 (mg KOH/g)

B: 試料の滴定に要した0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

C: 空試験の滴定に要した0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

f: 0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液のファクター

S: 試料の量 (g)

【0058】(3) 水酸基価 (mg KOH/g)

JIS K-1557-1970 (ポリウレタン用エーテル試験方法) で使用する水酸基価に準じて測定した。具体的には、以下の式から算定される試料量を1mgまで秤量し、250mlのコンデンサー付き三角フラスコに入れ、無水フタル酸のピリジン溶液(1.4W/V%)25mlをビレットで加え、98℃±2℃の定温浴に漬け、2時間加熱する。冷却後、N/2水酸化ナトリウム溶液50mlをビレットで加える。次に、指示薬としてフェノールフタレンのピリジン溶液(1W/V%)10滴を加え、N/2水酸化ナトリウム溶液で滴定し、紅色を保持する点を終点とする。水酸基価は以下の式から求める。

試料の採取量: $\{56 \times (6 \sim 7)\} / \text{水酸基価}$

$$H = \{28.05 \times (B - A) \times f\} / S + \text{酸価}$$

ここで、

H: 水酸基価 (mg KOH/g)

A: 試料の滴定に要したN/2の水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

B: 空試験の滴定に要したN/2の水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

f: N/2の水酸化ナトリウム水溶液のファクター

S: 試料の量 (g)

【0059】(4) 最大吸熱ピーク温度 (℃)

ASTM D3418-82に準拠して、芳香族多価カルボン酸アルキルエステル及びトナーの最大吸熱ピーク温度を測定した。より具体的には、示差走査熱量計を用いて試料を昇温速度10℃/分で昇温し、その過程で得られたDSC曲線の最大吸熱ピークを示す温度を測定した。示差走査熱量計として、セイコー電子工業社製「SC5200」を使用した。

【0060】(5) 重合性単量体組成物の液滴粒径

液滴の体積平均粒径 (dv)、及び粒径分布即ち体積平均粒径 (dv) と個数平均粒径 (dp) との比 (dv/dp) は、粒径分布測定装置 (SALD2000A型、島津製作所株式会社製) により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率=1.55-0.20i、超音波照射時間=5分間、の条件で行った。

【0061】(6) 体積平均粒径 (dv) 及び粒径分布 (dv/dp)

20 重合体粒子の体積平均粒径 (dv)、及び体積平均粒径 (dv) と個数平均粒径 (dp) との比 (dv/dp) で表される粒径分布は、マルチサイザー (コールター社製、ベックマン・コールター) により測定した。マルチサイザーによる測定は、アパーチャー径=100μm、媒体=イソトンII、濃度=10%、測定粒子個数=50000個の条件で行った。

【0062】(7) シェル厚み

シェルの厚みが薄いので、以下の式を用いて算出した。

$$x = r (1 + s / 100 \rho)^{1/3} - r$$

30 ただし、r=シェルの単量体添加前のコア粒径 (マルチサイザーの体積粒径: μm) の半径、x=シェルの厚み (μm)、s=コア用単量体100重量部に対するシェルの単量体の添加部数、ρ=シェルの重合体の密度 (g/cm³) である。ρは、1.0g/cm³ として、xの値を算出した。

【0063】(8) 定着温度 (℃)

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター (印字速度=16枚/分) の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度-定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、温度を変化させたとき、定着ロールの温度を安定化させるため5分間以上放置し、その後、改造プリンターで印刷した試験用紙における風ベタ領域のテープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

$$50 \text{ 定着率 (\%)} = (ID \text{ 後} / ID \text{ 前}) \times 100$$

(10)

特開2001-281909

ここで、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。この定着試験において、定着率80%に該当する定着ロール温度を現像剤の定着温度とした。

【0064】(9) オフセット温度(℃)

定着試験と同様にして、定着温度を変えて黒ベタを印字させ、オフセットの発生した時の定着ロール温度をオフセット温度とした。

(10) 保存性(%)

現像剤を密閉可能な容器に入れて、密閉した後、該容器を50℃の温度に設定した恒温水槽中に沈める。72時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の現像剤を42メッシュの篩上に移す。この際、容器内での現像剤の凝集構造を破壊しないように、容器内から現像剤を静かに取り出し、かつ、注意深く篩上に移す。この篩を、前記の粉体測定機を用いて、振動強度目盛り4.5の条件で、30秒間振動した後、篩上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。全現像剤に対する凝集現像剤の重量割合(重量%)を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

【0065】(11) 画質の環境依存性

前述の改造プリンターを用い、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、温度35℃、相対湿度80%の環境下で一昼夜放置後、初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した感光体上の非画像部のカブリが15%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、下記の基準で環境依存性を評価した。カブリは、感光体上の非画像部に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を付着させて調べた。具体的には、粘着テープを白紙に貼り付けて、白色度Aを測定する。一方、印字後の感光体の非画像部に粘着テープを付着させてから剥し、これを白紙に貼り付けて、白色度Bを測定する。カブリは、次の式により算出することができる。なお、連続印字は、5%印字濃度で行い、印字濃度及びカブリは、500枚毎に調べた。

$$\text{カブリ}(\%) = [(A - B) / A] \times 100$$

A: 10000枚印字しても画像特性に問題がない、

B: 7500～9500枚まで印字しても画像特性に問題がない、

C: 5000～7000枚まで印字しても画像特性に問題がない、

D: 4500枚以下で画像特性に問題が発生。

【0066】[実施例1]

(1) 単量体組成物の調製

スチレン80.5部及びn-ブチルアクリレート19.5部からなる重合性単量体（得られる共重合体の計算 $T_g = 56^\circ\text{C}$ ）100部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）6部、帯電制御剤（保土ケ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」）1部、ジビニルベンゼン0.4部、t-ドデシルメルカプタン1.0部、及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名：AA6、 $T_g = 94^\circ\text{C}$ ）0.5部を通常の撹拌装置で撹拌・混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。ここに、多官能エステル化合物としてフタル酸ジベニル（スチレンに対する溶解量 $= 15 (\text{g}/100\text{g ST}; 35^\circ\text{C})$ 以上）10部を添加、混合、溶解して、単量体組成物を調製した。単量体組成物の調製は、すべて室温で行った。

【0067】(2) 水系分散媒体の調製

室温でイオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5.8部を溶解した水溶液を撹拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。この分散液の調製は、すべて室温で行った。上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器（島津製作所）で測定したところ、 D_{50} （個数粒径分布の50%累積値）が $0.36 \mu\text{m}$ で、 D_{90} （個数粒径分布の90%累積値）が $0.80 \mu\text{m}$ であった。

【0068】(3) 造粒工程

上記(2)で調製した水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温で、上記(1)で調製した単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで撹拌した後、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチルO」）5部を添加した。次いで、エバラマイルダー（住原製作所社製、商品名「MDN303V型」）を用いて、15,000rpmの回転数で10分間高剪断撹拌して、単量体組成物の微細な液滴を造粒した。

【0069】(4) 懸濁重合

上記(3)で造粒した単量体組成物の水系分散媒体（懸濁液）を、撹拌翼を装着した反応器に投入し、90℃で重合反応を開始した。重合反応を10時間継続させた後、水冷して重合反応を終了させた。重合反応により得られた重合体粒子の水分散液を室温で撹拌しながら、硫酸を加えて、系のpHを4以下にして酸洗浄（25℃、10分間）を行い、濾過により水を分離した。その後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して、水洗浄を行った。その後、再度、脱水和水洗浄を、室温で、数回繰り返して行った。次いで、固形分を濾過分離し、乾燥機にて40℃で一昼夜乾燥を行い、重合体粒子を回収した。得られた重合体粒子の体積平均粒径（ d

(11)

特開2001-281909

v)は6.8 μ mであり、体積平均粒径(dv)/個数平均粒径(dp)は1.22であった。DSC測定では57℃に最大吸熱ピークが現れた。

【0070】(5) 現像剤の調製

上記(4)で得られた重合体粒子100部に、室温で疎水化処理したコロイダルシリカ(日本アエロジル社製、商品名「RX-200」)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤を調製した。

【0071】(6) 現像剤特性

上記(5)により得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ、145℃であった。また、この現像剤のオフセット温度、保存性、及び画質の環境依存性を調べた。結果を表1に示す。

【0072】【実施例2】着色剤としてカーボンブラックの代わりイエロー顔料(クラリアント社製、商品名「toner yellow HG VP2155」: C. I. ピグメントイエロー180)5部を使用し、かつ、芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてイソフタル酸ジステアリル(スチレンに対する溶解量=15(g/100g ST; 35℃)以上)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ135℃であった。結果を表1に示す。

【0073】【実施例3】芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてイソフタル酸ジベヘニル(スチレンに対する溶解量=15(g/100g ST; 35℃)以上)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ140℃であった。結果を表1に示す。

【0074】【実施例4】芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてトリメリット酸ジステアリルモノベヘニル(スチレンに対する溶解量=15(g/100g ST; 35℃)以上)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ140℃であった。結果を表1に示す。

【0075】【実施例5】

(i) コア粒子の合成

芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてフタル酸ジステアリル(スチレンに対する溶解量=15(g/100g ST; 35℃)以上)を用いたこと以外は、実施例1の工程(i)~(3)と同様に行った。ただし、工程(3)では、エバロマイルダーを用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒した単量体組成物の水系分散媒体を、攪拌翼を装着した反応器に入れて、60℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、コア粒子(着色重合体粒子)

の粒径を測定した。この結果、体積平均粒径(dv)は6.2 μ mであり、体積平均粒径(dv)/個数平均粒径(dp)は1.23であった。

【0076】(2) シェルの形成

室温で、メチルメタクリレート(計算Tg=105℃)2部と水30部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液滴をSALD粒径分布測定器で測定したところ、D₉₀が1.6 μ mであった。このシェル用重合性単量体の水分散液、及び水溶性開始剤[和光純薬社製、商品名「VA-086」; 2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]]0.2部を蒸留水65部に溶解した溶液を反応器に入れ、4時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5の重合体粒子の水分散液を得た。

【0077】上記で得られたコア・シェル構造を有する重合体粒子の水分散液を、室温で、攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で、数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で一昼夜乾燥を行い、重合体粒子を得た。

【0078】この重合体粒子は、体積平均粒径(dv)が6.7 μ mであり、体積平均粒径(dv)/個数平均粒径(dp)が1.21であった。シェル用重合性単量体の使用量とコア粒子の粒径から算定したシェル厚は、0.02 μ mであった。重合体粒子の吸熱ピーク温度は、50℃であった。

【0079】(3) 現像剤

上記コア・シェル構造を有する重合体粒子100部に、室温で、疎水化処理したコロイダルシリカ(日本アエロジル社製、商品名「RX-200」)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、現像剤を調製した。このようにして得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ、140℃であった。結果を表1に示す。

【0080】【比較例1】芳香族多価カルボン酸アルキルエステルとしてフタル酸ジミリスチル(アルキル部分の炭素原子数=14; スチレンに対する溶解量=15(g/100g ST; 35℃)以上)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ125℃であった。この現像剤は、保存性が悪く、50℃で72時間保存後、全体が固化していた。結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

50

(12)

特開2001-281909

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
芳香族多価カルボン酸ア ルキルエステル (種類)	フタル酸ジベ ヘニル	イソフタル酸 ジステアリル	イソフタル酸 ジベヘニル	トリメリット酸 ジステアリルモ ノベヘニル	フタル酸ジス テアリル	フタル酸ジミ リスチル
重量部	10	10	10	10	10	10
酸 価 (mgKOH/g)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
水酸基価 (mgKOH/g)	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6
吸熱ピーク温度 (°C)	58	55	63	62	51	44
着色剤 (種類)	#25	HGVP 2155	#25	#25	#25	#25
トナー特性						
体積平均粒径 (dv)	6.8	6.6	6.6	6.7	6.7	6.8
粒径分布 (dv/dp)	1.22	1.23	1.20	1.21	1.21	1.20
シェルの厚み (μm)	-	-	-	-	0.02	-
吸熱ピーク温度 (°C)	57	54	62	62	50	42
現像剤特性						
定着温度 (°C)	145	135	140	140	140	125
オフセット温度 (°C)	≥ 220	≥ 220	≥ 220	≥ 220	≥ 220	170
保存性 (wt.%)	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	全体固化
画質の環境依存性	A	A	A	A	A	A

【0082】

【発明の効果】本発明によれば、定着温度が低く、省エ
ネルギー化、印字及び複写の高速化やカラー化などに対
応することができ、しかも保存性と流動性に優れ、耐ホ

ットオフセット性が良好で、さらに、高解像度で良好な
画質を形成することが可能な静電荷現像用トナーが提
供される。